

Co基合金- 酸化物グラニューラ磁性層および下地層の 擬似六方格子性ならびに反転磁界分散に関する研究

著者	日向 慎太郎
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4451号
URL	http://hdl.handle.net/10097/62107

氏 名	日向 慎太郎
授 与 学 位	博士（工学）
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	Co 基合金-酸化物グラニューラ磁性層および下地層の 擬似六方格子性ならびに反転磁界分散に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 高橋 研
論 文 審 査 員	主査 東北大学教授 高橋 研 東北大学教授 佐橋 政司 東北大学教授 村岡 裕明 東北大学准教授 齊藤 伸

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論

本章では、ハードディスクドライブ (HDD) における垂直磁気記録媒体の記録密度向上、および安定供給のための研究経緯と問題点から、本研究の展開について概説している。垂直磁気記録媒体の高密度化には、Co 基合金-酸化物グラニューラ媒体中の磁性結晶粒の微細化に備えた熱擾乱耐性の向上、および信号品質の向上が課題であり、更なる高一軸結晶磁気異方性 (K_u) を有する材料開発が急務である。一方、社会への安定供給の観点からは、非磁性下地層用の稠密六方晶 (hcp: -A-B-A-原子積層) 希少貴金属 Ru の代替材料開発が必須である。両者課題の解決にあたっては、従来の試行錯誤的な合金組成変化による検討には限界があり、新たな指針に基づく材料探索が求められていた。

そこで本研究では、下地層代替材として(111)面高配向な面心立方 (fcc: -A-B-C-原子積層) 遷移金属合金薄膜中に積層欠陥 (SFs) が形成された、擬似六方晶材料の開発を行った。また、高 K_u を有する磁性層の設計指針提案のため、Co 基合金磁性薄膜の hcp 積層中に形成される SFs と K_u との関連性を明らかにした。さらに、グラニューラ媒体において信号品質に強く影響する反転磁界分布、および反転磁界分布に及ぼす内部磁界分散を磁化曲線の新たな解析法、および強磁性共鳴法により定量評価することに成功した。

第 2 章 実験及び解析方法

本章では、本研究で用いた金属薄膜・積層膜の成膜方法ならびに構造解析方法、磁気特性評価法に関して記述している。

第 3 章 下地層用遷移金属合金薄膜の積層欠陥と擬似六方格子性

本章では、下地層代替材を意図した (111)面高配向を有する fcc 遷移金属合金薄膜中の SFs について議論している。薄膜中に導入される SFs の定量評価にあたっては、迅速な材料開発の促進のため、実験室規模の X 線回折装置による簡便な評価指標としてインプレーン方向に出現する 2 本の回折線の強度比 (補正強度比: Corrected I_L/I_H) を提案した。補正強度比の理論値は fcc 原子積層で 0, hcp 原子積層では 0.25 である。実験結果を理論値と比較する場合には、両回折線の積

分強度を原子散乱因子およびローレンツ因子により補正した。

Fig. 1 に種々の fcc 合金について構造評価を行った結果について示す。縦軸は補正強度比、横軸は添加元素濃度比である。副軸には、統計的な手法により導出した hcp 原子積層の確率 P_{hcp} を示した。挿入図としては周期表中に高い補正強度比を示した材料の組み合わせを記載した。種々の bcc 材料との合金化により、補正強度比は母相 fcc 材料での値、0 から大きく増大することがわかる。また、材料の組み合わせにより補正強度比の増大傾向は大きく異なっている。様々な合金の組み合わせ結果について統括すると、Au 等の 11 族材料に比べて Pt や Ir 等の 9-10 族へ 5-6 族 bcc 元素を添加した際に、SFs が導入されやすい傾向が認められた。この結果を周期表に対応付けると、fcc 材料の合金化により平均原子の価電子数が、hcp 材料が多く存在する 7-8 近傍に推移したことが予想される(Fig. 1 挿入図)。そこで、Fig.1 の結果を SFs と価電子数との相関について検証を行った。Fig. 2 には補正強度比の平均価電子数依存性を示している。副軸には hcp 積層の確率 P_{hcp} を示した。平均化電子数での結果整理により、データ点が Fig.1 と比較して大きく密集していることがわかる。このことは平均化電子数が積層構造の安定性を決定づける主要因であることを示唆している。また、平均化電子数が fcc の 10-11 から 9 前後に低下した場合に補正強度比が大きく増大していることから、平均価電子数 9 前後を有する fcc 合金薄膜には SFs が形成され hcp 原子積層が安定化することがわかった。fcc から hcp への構造安定性の遷移は、平均原子の混成軌道の変化を示唆しているため、価電子を構成する電子中で、異方的な結合を支配する共有結合電子数 (Pauling Valence) を第一、第二隣接原子間距離から導出して結果を再整理したところ、fcc-3d 材料の合金では fcc 構造安定のまま共有電子数が減少し、fcc-4d, 5d 材料の合金では共有電子数 6 を境に fcc-3d 材料では補正強度が急峻に増大することがわかった。これらの結果から、Ru を含む下地層材料としては、10 族の fcc 母相に 4d および 5d の bcc 元素を添加した PdW 等の合金が有用であることがわかった。

第 4 章 Co 基遷移金属合金磁性薄膜の一軸結晶磁気異方性と擬似六方格子性

本章では、Co 基遷移金属合金薄膜の K_u と hcp 格子性との相関について記述している。擬似六方格子を有する Co 基磁性結晶粒の K_u には、組成および格子定数比ならびに SFs が支配因子となっていることが古くから指摘されている。これは K_u が面内、垂直方向におけるスピン-軌道相互作用 $w = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ の差

$$\lambda(\mathbf{L}_{\text{imp}} - \mathbf{L}_{\text{perp}}) \cdot \mathbf{S} \quad (1)$$

に比例するためである。ここで \mathbf{S} は組成や添加材料の分極で定まるスピン磁気モーメント、 \mathbf{L} は格子定数および SFs で定まる軌道磁気モーメントである。Co 原子は fcc-hcp 積層安定の臨界

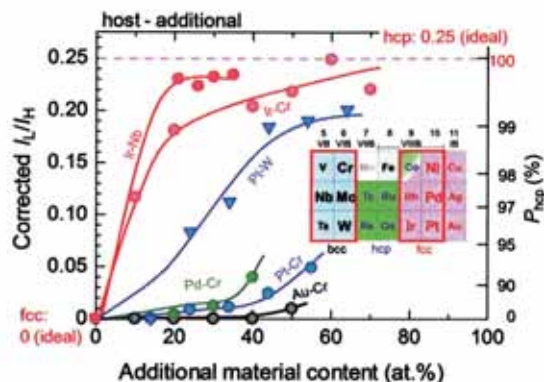


Fig. 1 種々の fcc-bcc 合金における補正強度比の添加元素濃度依存性。

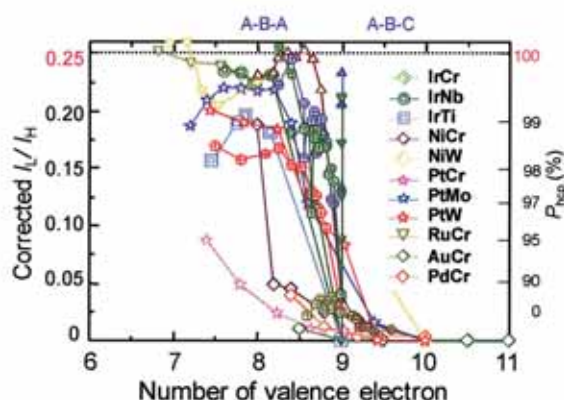


Fig. 2 種々の fcc-bcc 合金における補正強度比の平均化電子数依存性。

価電子数9を有するため、成膜法および合金組成により構造安定性が大きく変化することが予想される。従って Co に種々元素 M を添加した CoM 合金薄膜の K_u と SFs との相関について、3 章で提案した補正強度比を用いた定量的な検証を行った。

Fig. 3 にその結果として CoM (M: 非分極の bcc 元素 Cr, Mo, W) 中の CoI 原子が寄与する K_u の磁気モーメント m_{Co} 依存性を示す。 K_u は、 $m_{Co} < 1.2\mu_B$ の領域では添加元素種によらず線形的に増加しており、 $m_{Co} > 1.2\mu_B$ の領域では m_{Co} の増加にも関わらず低下する傾向が認められる。 スピン-軌道相互作用を考えると、前者の領域では(1)式中の $\lambda(L_{inp}-L_{perp})$ が一定である一方、後者の領域では $\lambda(L_{inp}-L_{perp})$ が低下していると考えられる。 その検証のため、 hcp 構造中に出現する fcc 原子積層の確率 P_{fcc} を定量評価したところ、前者の領域では P_{fcc} が 2%以下であり (Fig. 3 赤領域)、後者の領域では P_{fcc} が 2.5-10%に増加していることが明らかとなった(Fig. 3 緑等値線)。 従って、 $\lambda(L_{inp}-L_{perp})$ は SFs の増加により低下したことが明らかとなった。 上記結果を統括すると、 K_u は、 $1.7\mu_B$ を有する純 Co を完全に hcp 原子積層させられれば、ほぼバルク値同等の $5.8 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ まで増加するが、 10%ほどの fcc 積層により本来の半分以下にまで低下していることを示唆している。 よって、 Co 基合金薄膜の K_u 化には SFs を排除した完全 hcp 積層化が重要であることがわかる。

さらなる K_u 増大のため、 Co と隣接することで分極を起こす Pt を添加した CoPt 不規則合金薄膜についても同様の検討を行った。 分極元素存在下での Co 基合金薄膜の K_u は、 分極元素 M を添加した Co 基合金薄膜の K_u は、 Co 原子および M 原子のスピン-軌道相互作用の加重平均

$$N \left(\frac{100-x}{100} \right) \lambda_{Co} S_{Co} (L_{Co}^{inp} - L_{Co}^{perp}) + N \left(\frac{x}{100} \right) \lambda_M S_M (L_M^{inp} - L_M^{perp}) \quad (2)$$

に比例すると考えられる。 ここで N は全原子数である。 Fig. 3 に CoPt 合金薄膜の (a) 原子磁気モーメント m_{CoM} , (b) 補正強度比, (c) K_u の添加濃度依存性を示す。 図中の白、黄、橙色の領域 (領域 I, II, III) は K_u が異なる変化傾向を示した組成域を示している。 CoPt の m_{CoM} は領域 I ではほぼ一定値を保持し、領域 II, III では添加元素濃度の増加にともない低下している (fig. 4(a)). 後者の領域では、勾配は Cr を添加した場合 (Fig. 4(a) 黒実線) に比して緩やかかつ一定であることから、 S_{Pt} を一定に保ったまま Pt 原子の数 $N(x/100)$ が増加していると考えられる。 補正強度比は添加元素濃度の増大にともない領域 I で急峻に増大し、領域 II ではほぼ一定となり、領域 III では急激に低下している (fig. 4(b)). よって領域 III では Pt の添加により領域 I-II で安定化していた hcp 積層が大幅に崩れたものと考えられる。 これらを元に K_u の変化について考察を行う。 K_u は、添加元素濃度の増大にともない領域 I および II で増大し、領域 III では大幅に低下している (fig. 4(a)). 領域 I では m_{CoM} がほぼ一定であるため、 K_u の増大は hcp 構造が安定化して結晶構造の一軸対称性が向

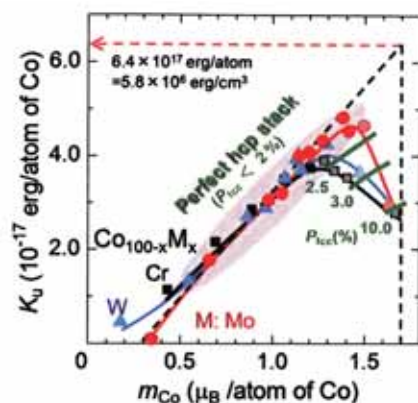


Fig. 3 非分極元素を添加した Co 基合金薄膜のスピン-軌道相互作用と SFs との関係。横軸および縦軸は CoI 原子が寄与する磁気モーメントおよび K_u 。緑色の直線は fcc 積層の出現確率 P_{fcc} の等値線を示している。

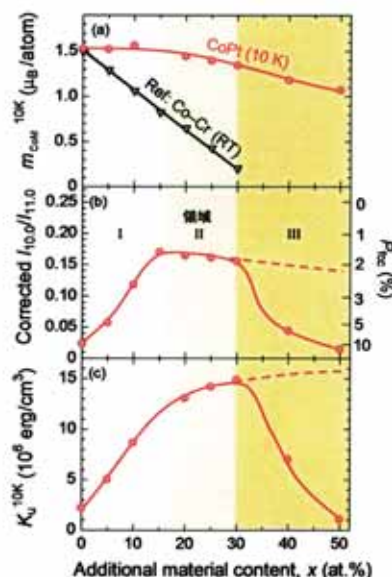


Fig. 4 CoPt 不規則合金薄膜の (a) 平均原子磁気モーメント m_{CoM} および (b) 積層構造ならびに (c) K_u の相関。

上したことで、すなわち $\lambda(L_M^{\text{inp}}-L_M^{\text{pcp}})$ の増大に起因すると考えられる。領域Ⅱにおける K_u 増大は、補正強度比がほぼ一定であることを考慮すると、 $N(x/100)S_{\text{Pt}}$ の増大に起因すると考えられる。最後に領域Ⅲにおける K_u の大幅な低下は、 m_{CoM} の勾配が領域Ⅱと同様であったことを考慮すると、 $\lambda(L_M^{\text{inp}}-L_M^{\text{pcp}})$ が大幅にしたことにより、 K_u は領域Ⅱと同様の傾向で増大し約 $2.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ まで到達することが明らかとなった (fig 4 (b), (c) 破線)。

第5章 Co 基合金・酸化物グラニューラ磁性薄膜の相分離組織と内部磁界および反転磁界分布

本章では Co 基合金・酸化物グラニューラ磁性薄膜の反転磁界分布に及ぼす内部磁界の分散の影響について議論している。グラニューラ媒体のマイナーループの飽和磁界 (H_s^{minor}) により、周囲磁区を揃えた反転磁界分布の評価を、逆磁区形成状態で磁界掃引して得られる強磁性共鳴線の線幅から交換結合磁界 (H_{ex}) の分散を定量評価できることを新たに提案した。Fig.5 に H_s^{minor} を用いて評価した種々の下地層上に作製した反転磁界分布を示す。評価結果から、周囲磁区を揃えた状態で評価した実効的な反転磁界分布は、従来の評価法で想定されているガウス関数型の分散とは大きく異なり、裾野を有していることを明らかとした。また、磁性結晶粒間を磁氣的に孤立させた媒体 (Fig. 5 $P_{\text{Ar}}=8.0 \text{ Pa}$) では、分布は高磁界側に推移し、高磁界側のすそのが大きく拡大する傾向にあることを見出した。

反転磁界分布に及ぼす H_{ex} の評価は、逆磁区形成時の内部磁界 H_{eff} が

$$H_{\text{eff}} = H_k - 4\pi M_r - H_k(M_r) \quad (3)$$

であることを利用し、 H_{eff} の $H_k-4\pi M_r$ 直線からの差分から導出した。ここで $4\pi M_r$ は膜平均の反磁界である。

Fig. 6 には H_k で規格化した種々の $\text{Co}_{74}\text{Pt}_{16}\text{Cr}_{10}$ cap 層を設けたグラニューラ媒体の、 H_{eff} の $4\pi M_r$ 依存性を示す。図中の実線は $1-4\pi M_r$ 直線である。赤および青

のデータ点はそれぞれ上向き及び下向き磁区の内部磁界であることを示している。データ点上下の直線は H_{ex} の分散を示している。本評価により、Cap 層を設けないグラニューラ媒体では H_k の $25 \pm 8\%$ もの H_{ex} が残存していることを初めて定量的に明らかとした (Fig. 6(a))。また、Cap 層の導入により H_{ex} の分散は大きく低下するが、平均的な大きさは増大することが分かった (Fig. 6 (b))。

第6章 結論

本章では、本研究で得られた結論を総括している。垂直磁気記録媒体用の Ru に代表される下地層の代替材料には PdW 等の fcc-4d, 5d 合金材料が有効であること、磁性層の K_u 向上のためには Pt 濃度 30-50 at.% の CoPt 不規則合金薄膜の完全 hcp 積層化が重要であることを見出した。また、グラニューラ媒体の内部磁界およびその分散の評価手法について新たに提案した。

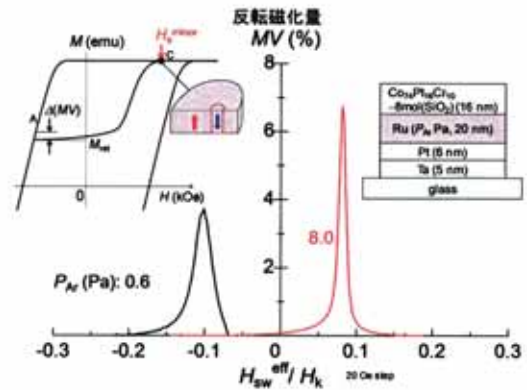


Fig. 5 種々の下地層上に作製されたグラニューラ媒体の反転磁界分布。

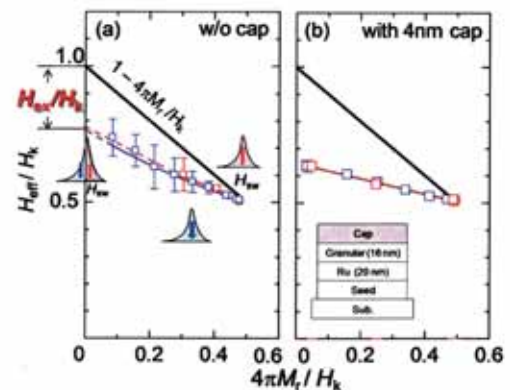


Fig. 6 グラニューラ薄膜の内部磁界 H_{eff} の残留磁化 $4\pi M_r$ 依存性に及ぼすキャップ層導入の効果。各磁界は H_k で規格化している。

論文審査結果の要旨

垂直磁気記録媒体の高密度化には、Co 基合金・酸化物グラニューラ媒体の熱擾乱耐性および信号品質の向上が課題であり、更なる高一軸結晶磁気異方性 (K_0) を有する材料開発が急務である。一方、社会への安定供給の観点からは、非磁性下地層用の稠密六方晶 (hcp) 希少貴金属 Ru の代替材料開発が必須である。著者は、下地層代替材として積層欠陥 (SFs) を含む擬似六方晶材料を開発し、Co 基合金磁性薄膜の hcp 積層時に形成される SFs と K_0 との関連性を明らかにした。さらに、グラニューラ媒体で信号品質に強く影響する反転磁界分布に及ぼす内部磁界分散を強磁性共鳴法により定量評価することに成功した。本論文はその研究成果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では試料の作製方法、構造解析法、磁気特性評価法に関して記述している。

第 3 章では、下地層代替材を意図した (111) 面高配向を有する面心立方晶 (fcc) 遷移金属合金薄膜中の SFs について議論している。インプレーン X 線回折法による SFs の定量解析の結果、平均価電子数 9 前後を有する fcc 合金薄膜には SFs が形成され hcp 原子積層が安定化することを見出した。これは 10 族の fcc 母相に 5・6 族の bcc 元素を添加した PdW 等の合金が、Ru を含む下地層材料を代替可能であることを示している。このことは資源リスク回避の点から材料の選択の自由度を大幅に拡大したことに対応し、実用上極めて有用である。

第 4 章では、Co 基遷移金属合金薄膜の K_0 と hcp 格子性との相関について記述している。 K_0 と SFs の解析結果から、*c* 面配向純 Co 薄膜中には fcc 原子積層が 10% 程度形成されており、 K_0 はバルク値の半分に低下していることを見出した。このことから、高 K_0 化には SFs を排除した完全 hcp 積層化が重要であることを指摘した。この解析によると Pt 濃度 30・50 at. % の CoPt 不規則合金薄膜でも 2×10^7 erg/cm³ 程度の高い K_0 が達成できることが示唆され、これは将来の超高記録密度媒体材料として有用な知見である。

第 5 章では、Co 基合金・酸化物グラニューラ磁性薄膜の反転磁界分布に及ぼす内部磁界の分散の影響について議論している。逆磁区形成状態で磁界掃引して得られる強磁性共鳴線の線幅から交換結合磁界 (H_{ex}) の分散を定量評価できることを新たに提案した。この手法によりグラニューラ媒体を解析した結果、保磁力近辺で実現される磁化状態では、異方性磁界の $25 \pm 8\%$ もの H_{ex} が残存していることを明らかにした。これは粒間の交換相互作用の大きさを等価的な場として定量化した点で重要な知見である。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、垂直磁気記録媒体用の Ru に代表される下地層の代替材料の提案、 K_0 向上のための合金化法によってかわる新たな物理指針、ならびに内部磁界およびその分散の評価手法を提案したものであり、結晶工学、磁気記録工学ならびに電子工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。